

DERWENT-ACC-NO: 1990-054980

DERWENT-WEEK: 199008

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Organic thin film electroluminescent elements  
- comprise metal complex of 8-hydroxyquinoline and at  
least one of twenty-four specified metals as thin film, etc.

PATENT-ASSIGNEE: NEC CORP [NIDE]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0158143 (June 28, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 02008290 A	January 11, 1990	N/A
004 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 02008290A	N/A	1988JP-0158143
June 28, 1988		

INT-CL (IPC): C09K011/06, H05B033/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02008290A

BASIC-ABSTRACT:

The element comprises a metal complex comprising 8-hydroxyquinoline and at least one of the metals Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Cr, Ni, Bi, In, Tl, Ti, Sn, V, Rh, Pb, Fe, Ag, Cu, Sr, Ba, Sc, Ga, Y and Co as an organic fluorescent thin film in the multilayer structure electroluminescent element comprising at least one organic fluorescent thin layer between a pair of electrodes, of which one is transparent, and a charge injection layer.

USE/ADVANTAGE - Useful for full colour electroluminescent elements for plane

light sources of display.

In an example, equiv. amt. of 8-hydroxyquinoline(8-quinolyl) to zinc acetate, dissolved in ethanol was added dropwise into an aq. soln. of zinc nitrate and stirred for 3 hrs. Dil NaOH aq. soln. was added to give a pH of 8 and the obtd. ppte. was removed, washed with water and dried in vacuo to give a complex having fluorescence at the centre of 510 nm. The complex was vapour-deposited on the surface of 1,1-bis(4-N,N-ditolylaminophenyl) cyclohexane deposited on a glass plate. An alloy of Mg/Al was deposited on to the electroluminescent element which showed yellow-greenish luminescence of 0.1 mW/cm at 3 mA/cm and shifted to the longer wavelength of tris(8-oxyquinolate) aluminum.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ORGANIC THIN FILM ELECTROLUMINESCENT ELEMENT COMPRISE METAL

COMPLEX HYDROXY QUINOLINE ONE TWENTY FOUR SPECIFIED METAL THIN FILM

DERWENT-CLASS: E12 L03 U14

CPI-CODES: E05-B; E05-D; E05-F02; E05-J; E05-L; E05-M; L03-C04; L03-G05;

EPI-CODES: U14-J;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A204 A212 A220 A238 A250 A331 A349 A350 A381 A382

A383 A421 A422 A423 A424 A426 A427 A428 A429 A430

A539 A545 A547 A548 A960 C710 D021 D621 H4 H401

H441 H8 M280 M320 M411 M511 M520 M530 M540 M781

M903 M904 Q454 Q613 R043

Markush Compounds

199008-C3801-U

Registry Numbers

1327U 0502U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0247S; 1164S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-023884

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1990-042211

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-8290

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 09 K 11/06  
11/00  
H 05 B 33/14

識別記号

Z  
F

庁内整理番号

7215-4H  
7215-4H  
7254-3K

⑭ 公開 平成2年(1990)1月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 有機薄膜EL素子

⑯ 特 願 昭63-158143

⑰ 出 願 昭63(1988)6月28日

⑱ 発 明 者 石 子 雅 康 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
⑲ 発 明 者 谷 垣 勝 己 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
⑳ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号  
㉑ 代 理 人 弁理士 館野 千恵子

明 細 書

1. 発明の名称

有機薄膜EL素子

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一方が透明である一対の電極間に少なくとも1以上の有機蛍光体薄膜層と電荷注入層が形成された多層膜構造を有する有機薄膜EL素子において、有機蛍光体薄膜を構成する物質が8-ヒドロキシキノリンとベリリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、カドミウム、クロム、ニッケル、ビスマス、インジウム、タリウム、チタン、スズ、バナジウム、ロジウム、鉛、鉄、銀、銅、ストロンチウム、バリウム、ガリウム、スカンジウム、イットリウム、コバルトの中の少なくとも1つの金属との金属錯体であることを特徴とする有機薄膜EL素子。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は有機薄膜EL素子に関し、さらに詳しく

くはフルカラー化が可能で平面光源やディスプレイ等に利用される有機薄膜EL素子に関するものである。

[従来の技術]

有機物質を原料としたEL(電界発光)素子は、安価な大面積フルカラー表示素子を実現するものとして注目を集めている。この有機EL素子は、一時期、活発に研究されたものの、ZnS:Mn系の無機薄膜EL素子に比べて輝度が低く、特性劣下も激しかったため実用に到らなかった。また、その駆動電圧がDC 100V程度と高かったことも実用化への障害になっていた。

ところが、最近有機薄膜を2層構造にした新しいタイプの有機薄膜EL素子が報告され、強い関心を集めている(アプライド・フィジックス・レターズ、51巻、913ページ、1987年)。報告によれば、この有機薄膜EL素子は、第1図に示すように蛍光性金属キレート錯体を有機蛍光体薄膜層4に、アミン系材料を電荷注入層3に使用して2層構造とし、これを透明電極2および背面電極5

で挟むことにより、明るい緑色発光を得たことが開示されており、6～7Vの直流電圧印加で数百 $\text{cd/m}^2$ の輝度を得ている。また、最大発光効率は1.5 lm/Wと、実用レベルに近い性能を持っている。

〔発明が解決しようとする課題〕

前述したように、有機蛍光体薄膜と電荷注入層との多層構造をした有機薄膜EL素子は、非常に明るい緑色発光を得ており、発光特性としては実用レベルにある。

しかし、最も興味あることはフルカラー表示を実現することであり、そのためには他に赤と青の発光が必要であるが、現在までに開発された青色発光および赤色発光を示す有機蛍光体は、発光の程度が非常に弱く、実用レベルからほど遠かった。

例えば、青色発光を示す有機物質としてアントラセンが有名であるが、これを有機蛍光体として使用した有機薄膜EL素子の発光は非常に弱かった(例えば、シン・ソリッド・フィルムズ、94巻、

171ページ、1982年、およびジャパニーズ・アプライド・フィジックス、27巻、1269ページ、1988年)。従ってフルカラー有機薄膜EL素子の実用化には是非とも新しい有機蛍光体物質が必要であるにもかかわらず、従来の有機蛍光物質の中には適当な物質がなかった。

本発明は、以上述べたような従来の事情に対処してなされたもので、実用レベルでフルカラー表示の可能な有機薄膜EL素子を提供することを目的とする。

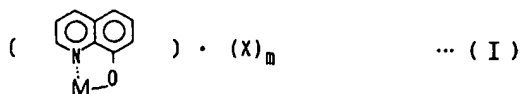
〔課題を解決するための手段〕

本発明は、少なくとも一方が透明である一対の電極間に少なくとも1以上の有機蛍光体薄膜層と電荷注入層が形成された多層膜構造を有する有機薄膜EL素子において、有機蛍光体薄膜を構成する物質が8-ヒドロキシキノリンとベリリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、カドミウム、クロム、ニッケル、ビスマス、インジウム、タリウム、チタン、スズ、バナジウム、ロジウム、鉛、鉄、銀、銅、ストロンチウム、バリウム、

ガリウム、スカンジウム、イットリウム、コバルトの中の少なくとも1つの金属との金属錯体であることを特徴とする有機薄膜EL素子である。

本発明によれば、発光層である8-ヒドロキシキノリンと金属との金属錯体において、中心金属を種々変化させることにより種々の発光波長を示すEL発光が生じ、かつ発光色は変化するが、発光効率はほとんど変化しない。従って、発光層である8-ヒドロキシキノリンと金属との金属錯体において、その中心金属を種々変化させることにより、容易に、発光効率を変化させることなくフルカラー化することができる。

本発明で用いられる金属錯体の一般式を次に示す。



(式中、Mはn価の金属イオン、Xはn/m価の陰イオンを示す)

本発明において、電荷注入のための電荷注入層として用いられる物質は、有機化合物としては、ホール移動層として芳香族アミンおよび芳香族ポリアミン化合物等が挙げられ、電子移動層としてキノン構造を有する化合物、テトラシアノキノジメタンならびにテトラシアノエチレン等を挙げることができる。また、無機化合物の電荷注入層としては、P型あるいはN型のIV族、III-V族、II-VI族化合物半導体等を挙げることができる。電荷注入層として用いられる有機物あるいは無機物は、これらの化合物の中より必要に応じて選んで用いることができる。

〔実施例〕

以下、実施例を用いて本発明を説明する。

実施例1

硝酸亜鉛・6水塩の水溶液中に、エタノールに溶解させた2倍等量の8-ヒドロキシキノリン(8-キノリノール)を滴下した。この溶液を3時間攪拌した後、希薄水酸化ナトリウムをpHが8になるまで滴下した。この場合に沈澱してきた沈

澱物を濾過した後、希薄水酸化ナトリウム水溶液でよく洗浄した。得られた化合物は減圧中、70℃でよく乾燥させた。このようにして得られた金属錯体の溶液は、510nmに中心を有する蛍光を示し、その物性値は、文献値(R. Ballardiri等, インオーガニック・ケミストリー, 25巻, 3858ページ, 1986年)とよく一致していた。

ガラス基板上に形成された透明電極上に電荷注入層として800Åの1, 1-ビス(4-N, N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサンを蒸着した後、上記の手順で得られた金属錯体を有機蛍光体層として500Å蒸着した。その上に、負電極としてマグネシウム/アルミニウム合金を蒸着した。得られた有機薄膜EL素子の発光特性を調べたところ、0.1mW/cm<sup>2</sup>の発光が3 mA/cm<sup>2</sup>で得られた。発光色はやや黄緑色であり、トリス(8-オキシキノリナト)アルミニウムの有機蛍光材料を用いた場合に比べて長波長側にシフトさせることができた。

#### 実施例2

トリス(8-オキシキノリナト)アルミニウムの有機蛍光材料を用いた場合に比べて短波長側にシフトさせることができた。

#### 実施例3

硫酸マグネシウム・5水塩の水溶液中に、エタノールに溶解させた2倍等量の8-キノリノールを滴下した。この溶液を3時間攪拌した後、希薄水酸化ナトリウムをpHが8になるまで滴下した。この場合に沈澱してきた沈澱物を濾過した後、希薄水酸化ナトリウム水溶液でよく洗浄した。得られた化合物は減圧中、70℃でよく乾燥させた。このようにして得られた金属錯体の溶液は、485nmに中心を有する蛍光を示し、物性値は文献値(R. Ballardiri等, インオーガニック・ケミストリー, 25巻, 3858ページ, 1986年)とよく一致していた。

ガラス基板上に形成された透明電極上に電荷注入層として800ÅのN,N'-メタメチルフェニルベンジジンを蒸着し、その後、上記の手順で得られた金属錯体を有機蛍光体層として500Å蒸着した。

硝酸ビスマス・5水塩の水溶液中に、エタノールに溶解させた3倍等量の8-キノリノールを滴下した。この溶液を3時間攪拌した後、希薄水酸化ナトリウムをpHが8になるまで滴下した。この場合に沈澱してきた沈澱物を濾過した後、希薄水酸化ナトリウム水溶液でよく洗浄した。得られた化合物は減圧中、70℃でよく乾燥させた。このようにして得られた金属錯体の溶液は、450nmに中心を有する蛍光を示し、文献値(R. Ballardiri等, インオーガニック・ケミストリー, 25巻, 3858ページ, 1986年)とよく一致していた。

ガラス基板上に形成された透明電極上に電荷注入層として800Åの1, 1-ビス(4-N, N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサンを蒸着した後、上記の手順で得られた金属錯体を有機蛍光体層として500Å蒸着した。その上に、負電極としてマグネシウム/アルミニウム合金を蒸着した。得られた有機薄膜EL素子の発光特性を調べたところ、0.1mW/cm<sup>2</sup>の発光が3 mA/cm<sup>2</sup>で得られた。発光色は青っぽい緑色であり、トリス(8

その上に、負電極としてマグネシウム/銀の合金を蒸着した。得られた有機薄膜EL素子の発光特性を調べたところ、0.1mW/cm<sup>2</sup>の発光が3 mA/cm<sup>2</sup>で得られた。発光色はやや黄色がかった緑色であり、トリス(8-オキシキノリナト)アルミニウムの有機蛍光材料を用いた場合に比べて長波長側にシフトさせることができた。

#### 【発明の効果】

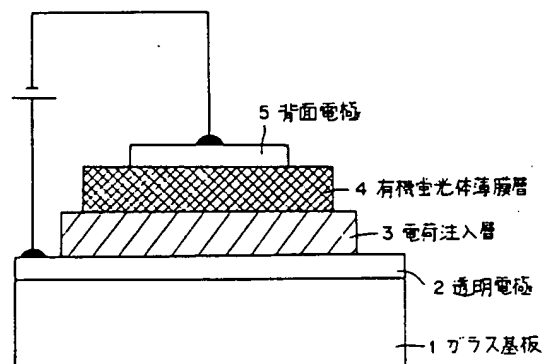
以上説明したように、本発明による有機薄膜EL素子を用いれば、8-ヒドロキシキノリン金属錯体の中心金属を変化させることで、発光波長を変化させることができるので、有機薄膜EL素子のフルカラー化に極めて有用である。このように本発明により有機薄膜EL素子を実用レベルまで引き上げることができ、安価でかつ大面積のフルカラー表示素子の提供が可能になり、その工業的価値は高い。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は代表的な有機薄膜EL素子の断面図である。

- |           |              |
|-----------|--------------|
| 1 … ガラス基板 | 2 … 透明電極     |
| 3 … 電荷注入層 | 4 … 有機蛍光体薄膜層 |
| 5 … 背面電極  |              |

代 理 人 弁 理 士 舘 野 千 恵 子



第 1 図